

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-78663

⑬ Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月19日

C 07 D 213/53

B 01 J 31/02

// C 07 B 61/00

3 0 0

Z

8314-4C

8017-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジン、その製造法ならびに金属塩錯体

⑯ 特 願 昭63-228804

⑰ 出 願 昭63(1988)9月14日

⑱ 発 明 者 加 藤 一 昌 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌオーケー株式会社内

⑲ 発 明 者 関 和 彦 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌオーケー株式会社内

⑳ 出 願 人 株式会社エヌ・オー・ケー総合技術研究所 東京都港区芝大門1丁目12番15号

㉑ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

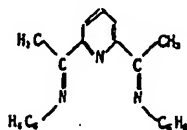
明 和 書

1 発明の名称

2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジン、
その製造法ならびに金属塩錯体

2 特許請求の範囲

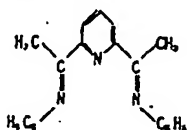
1. 式



[I]

で表わされる2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジン。

2. 2,6-ジアセチルピリジンおよびアニリンを
クレゾール触媒の存在下で縮合反応させることを
特徴とする式

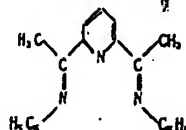


[II]

で表わされる2,6-エチリデンニトリロフェニルピ

リジンの製造法。

3. 式



[III]

で表わされる2,6-エチリデンニトリロフェニルピ
リジンの金属塩錯体。

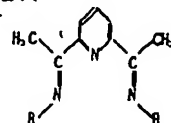
3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、2,6-エチリデンニトリロフェニルピ
リジン、その製造法ならびに金属塩錯体に関する。
更に詳しくは、磁気材料、触媒材料などとして有
効な、高スピン錯体を形成し得る2,6-エチリデン
ニトリロフェニルピリジン、その製造法ならびに
金属塩錯体に関する。

(従来の技術)および(発明の課題)

一般式



[IV]

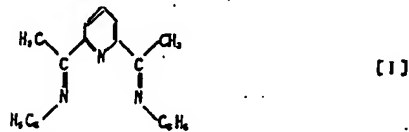
R: -NHPh, -NO₂ など

で表わされる2,6-ジアセチルピリジンビスヒドラゾン化合物およびその金属塩錯体が、Inorganic Chemistry 第6巻第8号第1570頁(1967)に記載されている。

本発明は、上記一般式〔Ⅳ〕で表わされるヒドラゾン化合物ではなく、Rがフェニル基である新規な2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジンおよびその金属塩錯体を提供することを目的としている。

(発明の構成)

本発明に係る2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジンは、次の一般式〔Ⅰ〕で表わされる。



かかる2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジンは、2,6-ジアセチルピリジンおよびアニリンをクレゾール触媒の存在下で反応させることにより得られる。

は、これをメタノール、エタノール、水などの金属塩可溶性溶媒に溶解させ、その溶液中に鉄、銅、クロム、ニッケル、マンガン、亜鉛などの2〜3価金属の塩、例えば硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、過塩素酸塩、ハロゲン化物などを添加し、室温条件下、窒素ガス雰囲気中で攪拌することにより金属錯体化される。その精製は、反応混合物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧下で留去し、残渣をエタノール/n-ヘキサンで再沈させることにより行われる。

(発明の効果)

本発明により、新規な2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジンが提供され、次の一般式〔Ⅱ〕で表わされ、金属錯体を形成させる。この金属錯体は、常磁性を有する高スピン錯体であるため、触媒材料、磁気材料などとして有効に利用される。

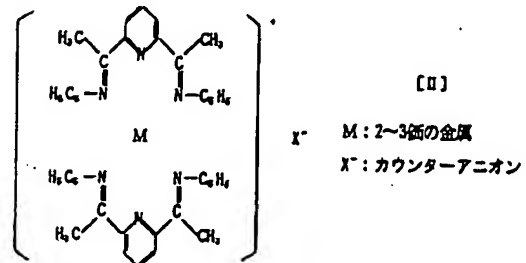
(以下余白)

アセチルピリジンとアニリン(これは低級アルキル基などの置換基を有していてもよい)との反応は、アセチルピリジン1モルに対してアニリンを2モルまたはそれより若干量多く用い、クロロホルム、トリクロロエタン、四塩化炭素などの少くとも一種のハロゲン化炭化水素溶媒中で加熱還元して縮合反応させ、脱水された水はモレキュラーシーブや脱水トラップで捕集し、反応を進行させるようにする。

この際の縮合反応触媒として、o-、m-またはp-クレゾール、好ましくはm-クレゾールが、2,6-ジアセチルピリジン1モルに対し約2〜5モル程度用いられ、この触媒を用いないと目的物が得られない。

反応終了後、反応混合物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧下で留去し、残渣をクロロホルム/メタノール混合溶媒で再結晶することにより、目的物たる2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジンを得ることができる。

この2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジン



(実施例)

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例1

2,6-ジアセチルピリジン 12.6g (7.72×10^{-2} モル)、アニリン 14.36g (15.4×10^{-2} モル) および m-クレゾール 1.0g をクロロホルム/トリクロロエタン(容積比2/1)混合溶媒 60ml に溶かし、8時間還元した。その際、反応系から生成する水をモレキュラーシーブで除去しながら、反応を行なった。反応終了後、反応混合物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧下で留去した後、残渣をクロロホルム/メタノール(容積比1/5〜10)混合溶媒で2回再結晶した。前記式〔Ⅰ〕で表わされる2,6-エチリデンニ

リロフェニルビリジン8.5g(収率35%)が得られた。その赤外線吸収スペクトルは第1図に示される。このESRチャートから、この金属塩錯体は常磁性を有することが分る。また、VSM(振動試料型磁力計)より、 χ g(グラム磁化率)=5.66cm³/gの値が得られた。なお、この化合物は吸湿性物質のため、融点の測定ができない。

比較例

実施例1の反応を、 α -クレゾールを用いずにクロロホルム140ml中で行なうと、再結晶により4.0gの固体が得られたが、第3図に示される赤外線吸収スペクトルでのピークA(1698cm⁻¹, C=O)およびピークB(1637cm⁻¹, C=N)の存在ならびにNMRの結果から、-COCH₃/-CNとが1:1のモル比で存在する反応中間体の生成が確認されるのみであった。

実施例2

実施例1で得られた2,6-エチリデンニトロロフェニルビリジン3.13g(1.0×10^{-3} モル)をエタノール50mlに溶かし、これに水50mlに溶かしたFeSO₄・

7H₂O 1.39g(50×10^{-3} モル)を室温条件下、窒素ガス雰囲気下で加えた。直ちに濃紫色の錯体が生成するが、そのまま1時間攪拌を継続した。反応混合物をろ過し、ろ液から減圧下に35℃以下で溶媒を留去した後再びエタノールに溶かし、 n -ヘキサン中に再沈殿させた。デカンテーション法により、 n -ヘキサンで4回洗浄した後減圧乾燥し、錯体3.3g(収率85%)を得た。この硫酸第1鉄錯体の赤外線吸収スペクトルは、第2図に示される。また、ESR(電子スピン共鳴)チャートは、第4図に示される。

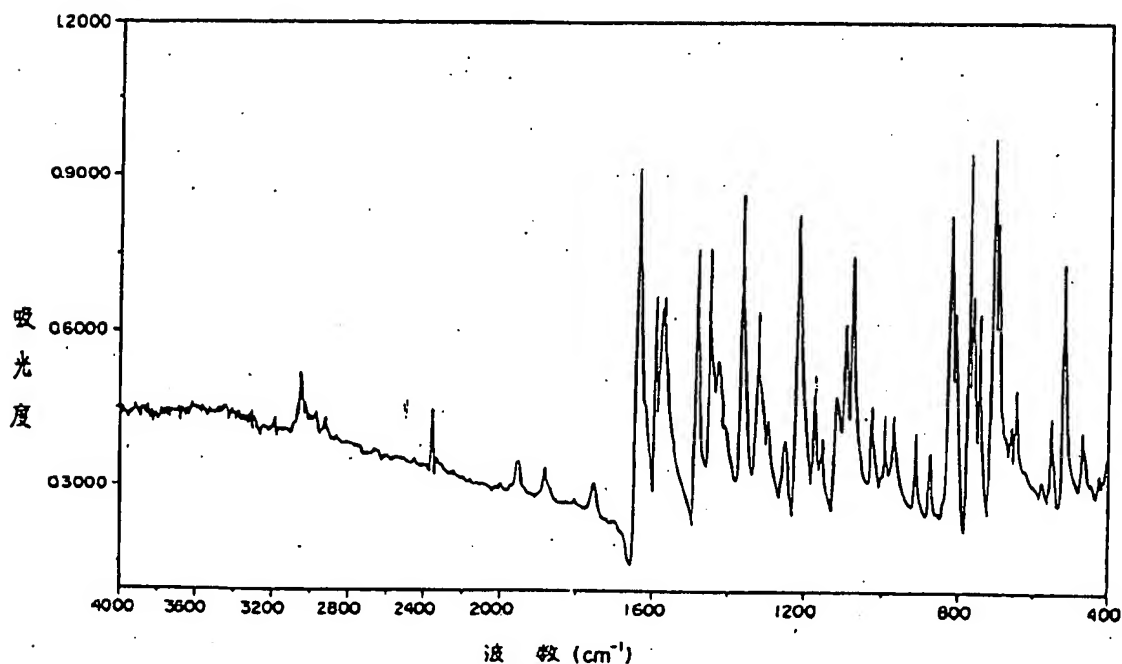
実施例3~5

実施例2において、FeSO₄・7H₂Oの代りに、それぞれ同モル量のCoSO₄・7H₂O、CuSO₄・5H₂OまたはFeCl₂・4H₂Oを用いると、対応する金属塩錯体が得られた。

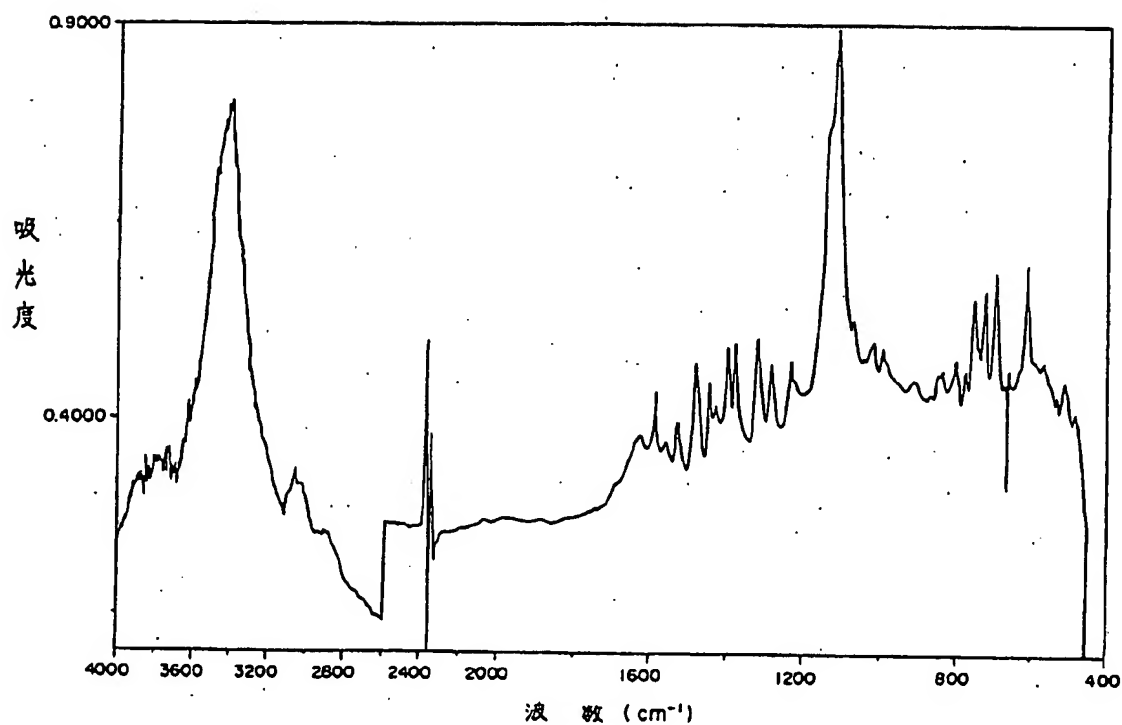
4 図面の簡単な説明

第1~3図は、実施例1~2および比較例で得られた反応生成物の赤外線吸収スペクトルである。また、第4図は、実施例2の反応生成物についてのESRチャートである。

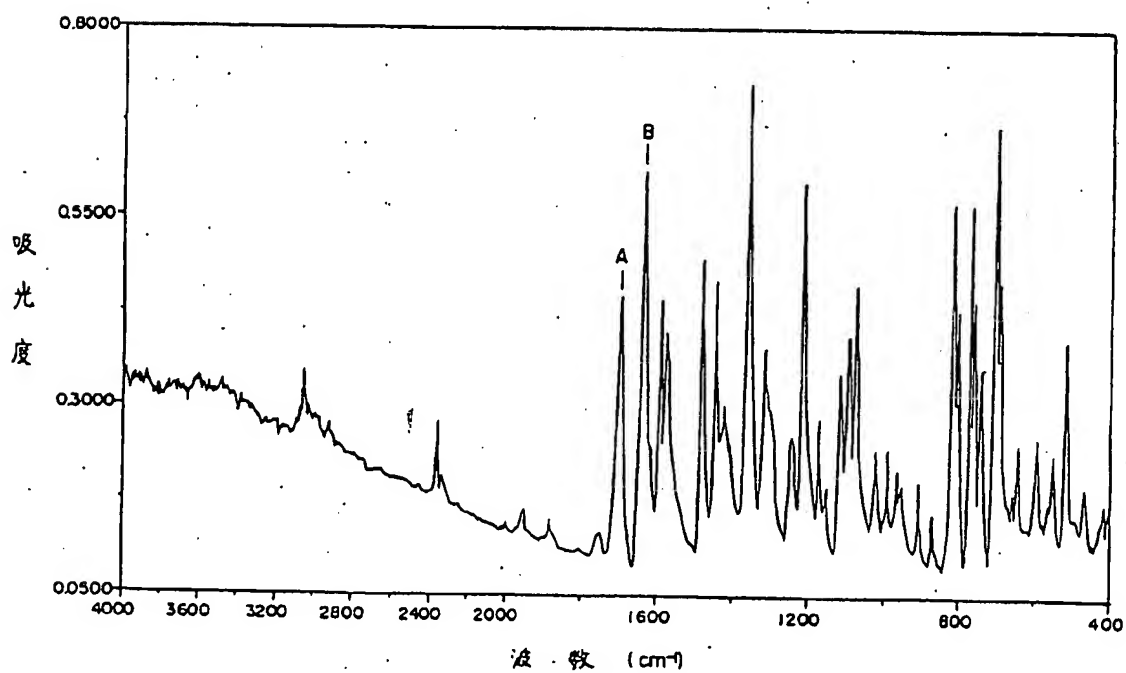
第 1 図



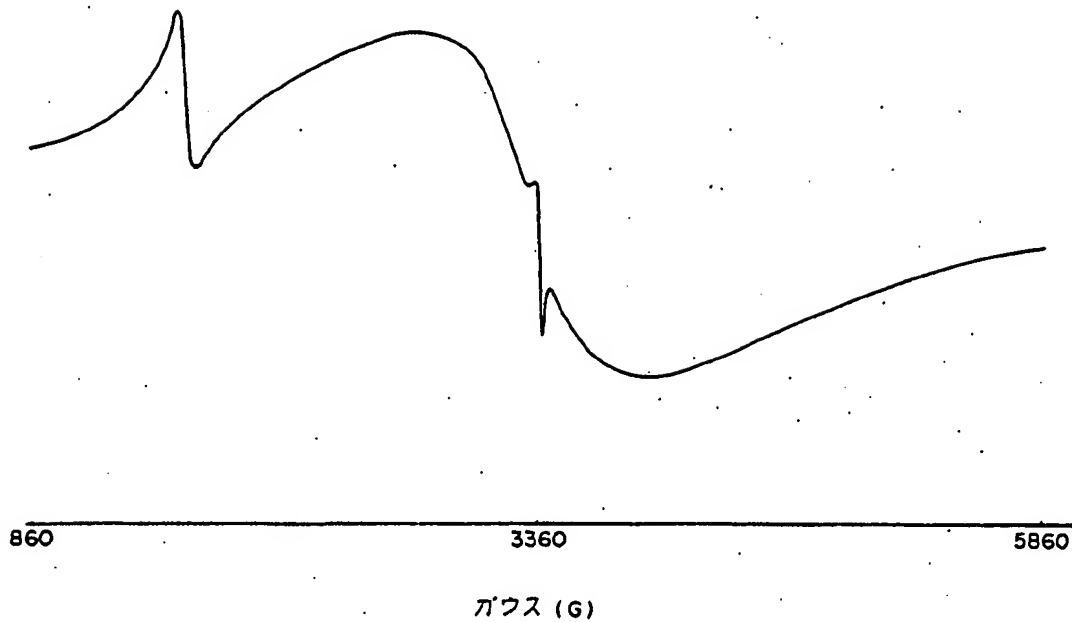
第 2 図



第 3 図



第4図



手続補正書(自発)

『変わされる金属塩錯体を形成させる。この金属塩錯体』

平成元年1月31日

特許庁長官 吉田 文蔵 殿

1 事件の表示

昭和63年特許願第228804号

2 発明の名称

2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジン、
その製造法ならびに金属塩錯体

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 株式会社ニトリロフェニルピリジン総合技術研究所

4 代理人 (〒105)

住所 東京都港区芝大門1丁目2番7号

阿部ビル501号

氏名 (6600) 弁理士 吉田 俊夫

(電話)03-433-6347



5 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

第5頁第13行を次のように訂正する。

特許庁
1. 1. 31